

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **85101320.1**

22 Anmeldetag: **08.02.85**

51 Int. Cl.⁴: **C 08 J 3/12**
C 08 J 3/16, C 08 F 2/22
C 08 F 220/10

30 Priorität: **17.02.84 DE 3405651**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.09.85 Patentblatt 85/37

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **Röhm GmbH**
Kirschenallee Postfach 4242
D-6100 Darmstadt 1(DE)

72 Erfinder: **Klesse, Wolfgang, Dr.**
Tucholskyweg 47
D-6500 Mainz 31(DE)

72 Erfinder: **Rauch, Hubert**
Odenwaldstrasse 6
D-6108 Weiterstadt(DE)

72 Erfinder: **Siol, Werner, Dr.**
Goerdelerweg 34
D-6100 Darmstadt(DE)

72 Erfinder: **Sütterlin, Norbert, Dr.**
Am Hang 4
D-6109 Mühlthal - Nieder-Beerbach(DE)

54 Pulverförmige Emulsionspolymerisate und Verfahren zu ihrer Herstellung.

57 Pulverförmige Emulsionspolymerisate auf Basis von Acryl-monomeren mit einer Glas-temperatur nicht unter 45°C lassen sich mit erhöhtem Schüttgewicht und vermindertem Feinstaubgehalt bei vermindertem Energiebedarf durch Sprühtrocknung einer vorzugsweise mehr als 50 Gew.-%igen, insbesondere mindestens 58 %igen bimodalen wäßrigen Dispersion des Emulsionspolymerisats herstellen.

- 1 -

Pulverförmige Emulsionspolymerisate und Verfahren zu ihrer
Herstellung

Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft pulverförmige Emulsionspolymerisate auf Basis von Acrylmonomeren und ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Sprühtrocknung.

10

Stand der Technik

Die Sprühtrocknung wäßriger Dispersionen ist ein technisch gebräuchliches Verfahren zur Gewinnung trockener Pulver von Emulsionspolymerisaten auf Acrylmonomer-Basis.

15

In der DE-OS 21 01 808 ist die Herstellung von PVC-Verarbeitungs-
hilfsmitteln durch Sprühtrocknung einer wäßrigen
Dispersion eines Emulsionspolymerisats aus Methylmethacrylat
und Acrylsäureestern bekannt. Durch Sprühtrocknung unterhalb
20 der Verglasungstemperatur werden Pulverkörnchen aus lose
aggregierten Feinpartikeln erhalten, die sich beim Einarbeiten
in plastifiziertes PVC durch einen besonders gleichmäßigen
Aufschluß auszeichnen.

25

Die DE-AS 27 22 752 beschreibt die Herstellung von Plastisolen

aus einem Emulsionspolymerisat dessen Latexteilchen aus einem weiche-
ren Kern und einer härteren Schale aufgebaut sind, sowie aus einem Weichmacher für das Polymerisat. Die wäßrige Dis-
persion des Emulsionspolymerisats wird durch Sprühtrocknung
5 bei 50 - 100°C in ein trockenes Pulver übergeführt.

Nach DE-PS 2 512 238 werden durch Sprühtrocknen einer wäßrigen
Dispersion gewonnene Pulver von Emulsionspolymerisaten als
Bindemittel bei der Zubereitung von filmbildenden Überzugs-
10 mittellösungen für Arzneiformen verwendet. Die Emulsionspoly-
merisate sind in solcher Weise aus einem Gemisch von wasser-
löslichen, z.T. salzbildenden Monomeren und wasserunlöslichen
Comonomeren aufgebaut, daß sie in einem Teil des pH-Bereichs
zwischen pH 1,5 und 8 wasserlöslich sind. Auch bei diesen
15 Sprühtrocknungsverfahren wird Wert darauf gelegt, daß die
Latexteilchen in den einzelnen Pulverkörnchen nicht völlig
verschmelzen, sondern lose aggregiert und leicht zerteilbar
sind.

20 Die durch Sprühtrocknung erhaltenen Pulver von Emulsions-
polymerisaten aus Acrylmonomeren haben einige Nachteile. So
liegt ihr Schüttgewicht im allgemeinen zwischen 300 und
350 g/l. Das Schüttgewicht liegt somit weit unter dem theore-
tischen Wert, den eine dichteste Packung aus kugelförmigen
25 Pulverteilchen mit einer Dichte von 1 g/ml haben müßte,
nämlich 740 g/l. Das niedrige Schüttgewicht ist auf innere
Hohlräume in den Pulverkörnchen zurückzuführen. Die Körnchen
haben im Mittel eine Größe von etwa 20 bis 150 µm und sind aus
einer Aggregation von einigen Tausend bis einigen Millionen
30 von Latexteilchen aufgebaut.

Das niedrige Schüttgewicht bedingt ein großes Lager- und Transportvolumen. Außerdem ist es schwierig, ein Pulver von so geringem Schüttgewicht mit einem anderen Pulver von höherem Schüttgewicht, wie z.B. einem PVC-Suspensionspolymerisat, gleichmäßig zu vermischen. Das Schüttgewicht läßt sich zwar durch eine stärkere Verglasung der Latexteilchen in den einzelnen Körnchen erhöhen, jedoch werden die Anwendungseigenschaften dadurch beeinträchtigt.

Die durch Sprühtrocknung unmittelbar hergestellten Pulver enthalten stets einen beträchtlichen Anteil Feinstaub. Bei der Handhabung der Pulver wird der Feinstaub aufgewirbelt und gelangt in die Atemluft, was arbeitshygienisch bedenklich ist. Daher wurden die zulässigen Grenzwerte für den Feinstaubgehalt in der Luft eines Arbeitsplatzes in letzter Zeit herabgesetzt. Es ist technisch aufwendig, den Feinstaub durch Sieben oder Windsichten abzutrennen.

Zur Sprühtrocknung können nur dünnflüssige, sprühbare Dispersionen eingesetzt werden. Sie müssen daher häufig mit Wasser auf einen geringeren Feststoffgehalt verdünnt werden, um die Viskosität zu senken. Das zugesetzte Wasser muß jedoch bei der Sprühtrocknung wieder verdampft werden und erfordert einen zusätzlichen Energiebedarf.

25

Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Schüttgewicht von pulverförmigen Emulsionspolymerisaten, die zu einem wesentlichen Teil aus Acrylmonomeren aufgebaut sind und eine Glasktemperatur nicht unter 45°C haben, zu erhöhen und ihren Gehalt an

Feinstaub herabzusetzen, ohne die gewünschte Feinstruktur der Pulverkörner nachteilig zu verändern. Ein weiteres Ziel der Erfindung liegt in der Verminderung des Energiebedarfs und der Steigerung der Produktivität bei der Herstellung der Pulver
5 durch Sprühtrocknung.

Es wurde gefunden, daß die gestellte Aufgabe durch ein pulverförmiges Emulsionspolymerisat der genannten Art gelöst wird, dessen aggregierte Latexteilchen in einer bimodalen Teilchen-
10 größenverteilung vorliegen.

Die ursprünglichen Latexteilchen des zugrundeliegenden Emulsionspolymerisats sind bei 10.000- bis 15.000-facher Vergrößerung, beispielsweise in einer transmissions--
15 elektronenmikroskopischen oder in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, in den Pulverteilchen oder in den durch Zermahlen hergestellten Bruchstücken zu erkennen. Wenn auch mit zunehmender Verglasung die Unterscheidung einzelner Teilchen schwieriger wird, läßt sich die aus größeren und
20 kleineren Latexteilchen zusammengesetzte Matrix und das Größenverhältnis der Teilchen erkennen. Eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäßen Pulverkorns, das zu 75 Vol.-% aus großen Teilchen und zu 25 Vol.-% aus kleinen Teilchen besteht, deren Größenverhältnis
25 3,2 : 1 beträgt, ist als Figur 2 beigelegt. (Beispiel 1)

An der zugrundeliegenden wäßrigen Dispersion des Emulsionspolymerisats läßt sich die bimodale Teilchengrößenverteilung erkennen, wenn man die Volumenverteilung der Teilchengröße
30 ermittelt. Dazu eignet sich insbesondere die Ultrazentrifugemethode nach Scholtan und Lange (Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 250 (1972), Seiten 782 - 706).

In typischen bimodalen Dispersionen zeigt die Volumenverteilung zwei getrennte Maxima bei verschiedenen Teilchengrößen. Die Maxima liegen vorzugsweise bei Teilchengrößen, die sich durch einen Faktor zwischen 1,2 und 20, vorzugsweise 1,8 und 8 unterscheiden.

Vorteile der Erfindung und Anwendung des Pulvers

Das Schüttgewicht der erfindungsgemäß hergestellten Pulver liegt um 10 bis 30 % höher als dasjenige eines gleichartigen unimodalen Emulsionspolymerisats, das unter gleichen Bedingungen sprühgetrocknet worden ist. Die Erhöhung des Schüttgewichts ist um so stärker, je höher der Feststoffgehalt der zur Sprühtrocknung eingesetzten Dispersion liegt.

Der Feinstaubgehalt liegt in sprühgetrockneten Pulvern aus unimodalen Dispersionen im allgemeinen zwischen 5 und 10 Gew.-%, in manchen Fällen auch darüber. Besonders hoch ist der Feinstaubgehalt von Pulvern, die aus sehr lose aggregierten Feinpartikeln aufgebaut sind. In den Pulvern gemäß der Erfindung ist der Feinstaubgehalt auf weniger als 5 Gew.-%, in günstigen Fällen sogar unter 1 Gew.-%, vermindert. Eine Korngrößenverteilungskurve für ein typisches Pulver gemäß der Erfindung ist in Figur 1 wiedergegeben. Zum Feinstaubgehalt rechnen nach der DFG-Mitteilung XIX über "Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte" (1983) alle Teilchen einer Größe unter 10 μm . Überwiegend sind sie unter 5 μm groß. Wenn sie mit der Atemluft in die Lunge gelangen, vermögen sie in die Alveolen einzudringen, was zu Schädigungen führen kann. Durch den verminderten Feinstaubgehalt wird es erleichtert, bei der Handhabung des Pulvers den Feinstaubgehalt der Luft unterhalb

der zulässigen Grenze zu halten. Die Verminderung der Feinstaubbildung tritt um so deutlicher in Erscheinung, je höher der Feststoffgehalt der Dispersion liegt.

- 5 Zur Sprühtrocknung lassen sich nur Dispersionen einer begrenzten Viskosität einsetzen, die im einzelnen vom Aufbau der Sprühtrocknungsanlage abhängt. Da die Viskosität einer Dispersion mit ihrem Feststoffgehalt steigt, bedeutet die Viskositätsgrenze gleichzeitig eine Grenze des Feststoffgehaltes.
- 10 Dispersionen mit einer über dem Grenzwert liegenden Viskosität müssen mit Wasser auf die gerade noch sprühbare Viskosität verdünnt werden. Bimodale Dispersionen haben bekanntlich bei gleichem Feststoffgehalt eine niedrigere Viskosität als unimodale Dispersionen, bzw. bei gleichgroßer Viskosität einen
- 15 höheren Feststoffgehalt. Daraus ergibt sich, daß man in der gleichen Sprühtrocknungsanlage bimodale Dispersionen von höherem Feststoffgehalt verarbeiten kann als unimodale Dispersionen. Dadurch wird der Energiebedarf für die Verdampfung des Wassers erheblich vermindert. So müssen für die Herstellung
- 20 von 100 kg Polymerisatpulver aus einer 50 %igen Dispersion 100 kg Wasser und aus einer gleichviskosen, bimodalen 55 %igen Dispersion nur 82 kg Wasser verdampft werden. Das entspricht einer Energieeinsparung von 18 Prozent. Da die Kapazität der Sprühtrocknungsanlage durch die pro Zeiteinheit verdampfbare
- 25 Wassermenge bestimmt wird, steigt in entsprechender Weise gleichzeitig die Produktivität, bezogen auf die Pulverausbeute.
- 30 Infolge ihrer verhältnismäßig niedrigen Viskosität lassen sich die wegen der Verminderung des Feinstaubgehalts und der Erhöhung des Schüttgewichts besonders vorteilhaften hochkonzentrierten bimodalen Dispersionen in den meisten technischen Sprühtrocknungsanlagen noch gut verarbeiten.

Die erfindungsgemäßen Pulver lassen sich nicht nur wirtschaftlicher herstellen, sondern bieten auch dem Anwender durch die verminderte Feinstaubentwicklung und das geringere Lager- und Transportvolumen beträchtliche Vorteile. Sie lassen sich auch
5 wesentlich leichter mit Pulvern höheren Schüttgewichts, wie PVC-Pulver, homogen vermischen. Die Pulver werden daher mit Vorteil auf allen Gebieten angewandt, wo bisher schon sprühgetrocknete Emulsionspolymerisatpulver eingesetzt werden. Typische Anwendungsgebiete für sprühgetrocknete Emulsionspolymerisate auf Basis von Acrylmonomeren sind Modifier zur
10 Verbesserung der plastischen Verarbeitbarkeit oder zur Erhöhung der Schlagzähigkeit von thermoplastischen Formmassen, insbesondere PVC, schnell lösliche Überzugs- und Bindemittel für Lacke oder Druckfarben auf Basis organischer Lösungsmittel, Plastisole, blockungsverhindernde Zusätze für pigmentfreie
15 Schlußlacke für Kunstleder und dergleichen. Konkrete Beispiele für derartige Anwendungen wurden im Abschnitt "Stand der Technik" bereits erwähnt.

20 Aufbau und Herstellung der Emulsionspolymerisate

Unter Emulsionspolymerisaten werden die in einer wäßrigen Phase durch radikalische Polymerisation mittels wasserlöslicher
Initiatoren von nicht oder höchstens begrenzt wasserlöslichen
25 äthylenisch ungesättigten Monomeren oder Monomergemischen in Form eines Latex erzeugten Polymerisate verstanden.

Das Emulsionspolymerisat ist überwiegend, in der Regel zu mehr als 70 Gew.-%, aus Acrylmonomeren oder deren Gemisch mit
30 Styrolen aufgebaut. Unter Acrylmonomeren werden Derivate der Acryl- und der Methacrylsäure verstanden. Dazu gehören als wichtigste Gruppe diese Säuren selbst, ihre Nitrile und die Alkylester, die in der Regel 1 bis 20 C-Atome im Alkylrest

enthalten. Die Acrylmonomeren dieser Gruppe bilden vorzugsweise wenigstens 50, und besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-% des Emulsionspolymerisats. Weitere Acrylmonomere, die meistens nur in geringen Anteilen zur Modifizierung und nur in Ausnahmefällen als Hauptbestandteile des Emulsionspolymerisats in Betracht kommen, sind Acrylamid, Methacrylamid, deren N-Methylolverbindungen und N-Methyloläther, Hydroxyalkylester und Hydroxyalkylamide der Acryl- oder Methacrylsäure, Äther dieser Hydroxyverbindungen, Glycidylester der Acryl- oder Methacrylsäure, Aminoalkylester und Aminoalkylamide der Acryl- oder Methacrylsäure sowie deren Quaternierungsprodukte. Styrole können neben Acrylmonomeren einen wesentlichen Anteil des Emulsionspolymerisats bilden. Außer Styrol selbst gehören dazu Vinyltoluol, α -Methylstyrol und andere alkylierte Styrole.

Als Comonomere, die nicht zu den Acrylmonomeren gehören, können damit mischpolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare bzw. copolymerisierbare Verbindungen am Aufbau des Emulsionspolymerisats beteiligt sein, in der Regel zu weniger als 30 Gew.-%. Dazu gehören beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylester und Vinylhalogenide. Auch vernetzende Monomere, die zwei oder mehr polymerisierbare Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, können am Aufbau beteiligt sein. Das Molekulargewicht des Emulsionspolymerisats kann durch Regler, wie Mercaptane oder Thioglykolsäureester, herabgesetzt sein.

Das Emulsionspolymerisat enthält zwei Teilchenfamilien mit deutlich getrennten Maxima in der Teilchengrößenverteilungskurve. Um eine deutlichere Wirkung zu entfalten, sollte keine

- der beiden Teilchenfamilien einen Anteil von weniger als 5 Gew.-% des gesamten Emulsionspolymerisats bilden. In der Regel haben die feineren Latexteilchen eine Größe zwischen 0,02 und 1,7 μm , vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,5 μm und bilden einen Anteil von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, während die gröberen Teilchen den verbleibenden Anteil ausmachen und eine Größe zwischen 0,2 bis 2 μm , vorzugsweise 0,2 bis 0,6 μm haben.
- 10 Das Emulsionspolymerisat hat eine Glasatemperatur über 45°C, vorzugsweise über 55°C. Die Glasatemperatur kann nach DIN 7724 bestimmt werden. Wenn sich aus der Bestimmung der Glasatemperatur für ein Emulsionspolymerisat mehrere Übergangsbereiche bei verschiedenen Temperaturen ergeben, so genügt es, wenn sich
- 15 das Polymermaterial, welches die äußere Schale der einzelnen Latexteilchen bildet, durch einen Übergangsbereich nicht unter 45°C zu erkennen gibt. Dispersionen von Polymerisaten mit einer darunter liegenden Glasatemperatur sind in technischen Sprühtrocknungsanlagen nicht mehr wirtschaftlich herstellbar.
- 20 Die Glasatemperatur wird in an sich bekannter Weise durch die Auswahl der am Aufbau des Emulsionspolymerisats beteiligten Monomeren festgelegt. Um die genannte Grenze der Glasatemperatur zu überschreiten, ist ein erheblicher Anteil von "hartmachen-
- 25 acrylsäurealkylester mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest, Styrole, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methacrylnitril.
- 30 Bimodale Dispersionen, aus denen die erfindungsgemäßen Pulver herstellbar sind, lassen sich auf zwei verschiedenen Wegen darstellen, nämlich durch Vermischen zweier Dispersionen unterschiedlicher Teilchengröße oder durch stufenweise Polymerisation. Beim erstgenannten Verfahren werden zwei unimodale

Dispersionen getrennt voneinander hergestellt und anschließend in einem solchen Verhältnis vermischt, daß jede der beiden Dispersionen eine Teilchenfamilie gewünschter Größe und Menge zu der entstehenden bimodalen Dispersion beisteuert.

5

Die Teilchengrößenmaxima der getrennt hergestellten Dispersionen müssen entsprechend den für die zu erzeugende bimodale Dispersion geltenden Forderungen bei deutlich verschiedenen Teilchengrößen liegen. Die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung lassen sich bekanntlich bei der Herstellung unimodaler Dispersionen gezielt einstellen, vor allem durch die Emulgatorkonzentration während der Teilchenbildungsphase zu Beginn der Emulsionspolymerisation; vgl. DE-PS 1 804 159. Für die Herstellung grobteiliger Dispersionen wird häufig die sogenannte Saatlatexmethode angewandt, bei der man einen nach Teilchenzahl und -größe bekannten Latex vorlegt und seine Teilchen durch weitere Polymerisation ohne Bildung neuer Teilchen bis zur gewünschten Größe wachsen läßt.

10

15

20

25

30

Die unimodalen Dispersionen können mit Feststoffgehalten bis zu etwa 60 Gew.-% hergestellt werden; ein dafür geeignetes Verfahren ist in DE-AS 19 10 488 beschrieben. Die Viskositäten der unimodalen Dispersionen können gegebenenfalls über dem für die Sprühtrocknung geeigneten Bereich liegen; das gilt namentlich für die feinteilige Dispersion. Ihre bimodale Mischung hat in der Regel eine niedrigere Viskosität. Das Mischverfahren bietet die Möglichkeit, Dispersionen unterschiedlich zusammengesetzter Polymerisate einzusetzen, wodurch sich gegebenenfalls besondere Effekte erzielen lassen.

Für die unmittelbare Herstellung bimodaler Dispersionen auf Basis von Acrylmonomeren ist eine Anzahl von Verfahren bekannt.

- 5 Nach US 3 248 356 gibt man einige Zeit nach dem Start einer Emulsionspolymerisation erneut eine solche Emulgatormenge in die Wasserphase, daß ein zweiter Teilchenbildungsprozeß abläuft. Die zuletzt gebildeten Teilchen bleiben bei der Fortsetzung der Emulsionspolymerisation hinter den zuerst gebildeten Teilchen zurück, so daß zwei Teilchenfamilien von unterschiedlicher Größe entstehen.

- Eine ähnliche Arbeitsweise wird nach US-PS 4 254 004 und im Beispiel 6 der EP-A 41 125 angewandt. Die Bildung einer neuen Teilchenfamilie in einer zweiten Teilchenbildungsphase hat den Nachteil, daß sich das Größen- und Mengenverhältnis der beiden Teilchenfamilien nur schwer reproduzierbar auf vorbestimmte Werte einstellen läßt. Daher werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver bevorzugt Dispersionen eingesetzt, die gemäß EP-A 81 083 durch Einsatz zweier verschiedener Saatlatices erzeugt worden sind. Bei diesem Verfahren läßt sich die Zahl und Größe der Teilchen beider Familien im voraus genau festlegen, so daß bimodale Dispersionen mit stets gleichbleibenden Eigenschaften hergestellt werden können. Nach diesem Verfahren sind sprühtrocknungsfähige Dispersionen auf Acrylmonomerbasis mit Feststoffgehalten bis über 65 Gew.-% herstellbar.

Das Sprühtrocknungsverfahren

30

Technische Sprühtrocknungsanlagen arbeiten überwiegend in der,

Weise, daß eine Dispersion am Kopf einer turmartigen Trocknerkammer zu einem Aerosol zerstäubt und mit einem oben ein-tretenden Heißluftstrom nach unten befördert wird. Die Luft nimmt das Wasser aus den Dispersionströpfchen auf, so daß
5 diese am Boden des Trockenraumes als trockene Pulverkörnchen ankommen. Zur Abtrennung der Pulverkörnchen wird der am unteren Ende des Trockenraumes austretende Luftstrom in einen Zentrifugalabscheider (Zyklonkessel) geleitet, aus dem das Pulver entnommen wird.

10

Die Bauweise und die Grenzen der Betriebsbedingungen einer technischen Sprühtrocknungsanlage beeinflussen die Beschaffenheit der Pulverkörnchen in erheblichem Maße. Daher kann die Sprühtrocknung der gleichen Dispersion in verschiedenen Sprüh-
15 trocknungsanlagen zu Pulvern führen, die sich in der Korngröße, -gestalt und -beschaffenheit, in der Korngrößenverteilung und im Schüttgewicht erheblich unterscheiden. Maßstab für den durch die Erfindung erreichbaren Vorteil sind daher die in der gleichen Sprühtrocknungsanlage aus unimodalen
20 Dispersionen hergestellten Pulver.

Die Dispersion kann mittels einer Zweistoffdüse, einer Druckdüse oder einer rotierenden Lochscheibe zu einem Aerosol versprüht werden. Je nach der Beschaffenheit der Anlage können
25 im allgemeinen Dispersionen mit Viskositäten bis zu 2000, gegebenenfalls bis 4000 mPa.s verarbeitet werden. Der Feststoffgehalt liegt in der Regel so hoch wie herstellungsbedingt möglich, vorzugsweise über 50 Gew.-%, bzw. 45 Vol.-%. Oft ist es schwierig - vor allem bei emulgatorarmen Dispersionen -
30 Feststoffgehalte über 55 Gew.-% (bzw. 50 Vol.-%), insbesondere über 58 Gew.-% (bzw. 53 Vol.-%) zu erreichen, jedoch ist gerade der Einsatz dieser hochkonzentrierten Dispersionen für die vorliegende Erfindung besonders vorteilhaft. Die Prozentwerte beziehen sich jeweils auf den Polymerisat-

anteil, bezogen auf die gesamte Dispersion. Sowohl die wirtschaftlichen Vorteile bei der Herstellung als auch die technologischen Vorteile bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Pulver treten umso mehr in Erscheinung, je höher der Feststoffgehalt der eingesetzten Dispersionen liegt. Neben dem Feststoffgehalt übt auch der Emulgator einen Einfluß auf die Kornstruktur des Pulvers aus.

Die in den Trockner eintretende Luft hat meistens eine Temperatur im Bereich von 110 bis 250°C, insbesondere 130 bis 200°C und liegt somit weit über der Glastemperatur des Polymerisats, die meist nicht über 100°C liegt. Solange die Dispersionströpfchen noch Wasser enthalten, steigt ihre Temperatur nicht über etwa 50 bis 60°C an. Erst wenn das Wasser vollständig verdampft ist, steigt die Temperatur des Pulverkörnchens auf die Temperatur der umgebenden Luft an. Die Lufttemperatur im Trockner sinkt von Lufteintritt bis zum Luftaustritt durch Abgabe der Verdunstungswärme für das verdampfende Wasser stetig ab. Die Endtemperatur ergibt sich aus der Menge und Temperatur der eingeblasenen Luft und aus der durchgesetzten Dispersionsmenge und läßt sich durch diese Größen beeinflussen.

Die Höchsttemperatur, die die Pulverkörnchen in dem Trockner erreichen und die in der Regel am Luftaustritt herrscht, hat einen erheblichen Einfluß auf die Beschaffenheit der Pulverkörner. Liegt die Temperatur deutlich über der Glastemperatur, so sintern die Latexteilchen in jedem Pulverkorn zu einer

weitgehend homogenen Masse zusammen. Das Korn ist hart und spröde, in Lösungsmitteln nur langsam löslich und beim Einarbeiten in eine Formmassenschmelze nur nach langem Plastifizieren homogen verteilbar. Bei derartigen Pulvern sind die
5 Vorteile der Erfindung nicht mehr deutlich zu erkennen. Das Schüttgewicht ist zwar noch höher als bei niedrigerer Endtemperatur, jedoch ist ein nahezu gleichgroßes Schüttgewicht auch erreichbar, wenn eine unimodale Dispersion zu völlig verglasten Körnchen sprühgetrocknet wird.

10 Der Unterschied im Schüttgewicht von sprühgetrockneten uni- und bimodalen Dispersionen nimmt mit abnehmender Verglasung der Pulverkörnchen zu und ist am größten, wenn die Pulverkörnchen nur aus lose aggregierten Latexteilchen zusammen-
15 gesetzt sind und sich fast ohne mechanischen Widerstand zerdrücken oder zerteilen lassen. Derartige Pulver lassen sich in Lösungsmitteln schnell auflösen und in Polymerisatschmelzen schnell und gleichmäßig verteilen. Sie entstehen bei Endtemperaturen, die deutlich unterhalb der Glastemperatur
20 liegen. In diesem Bereich ist das Sprühtrocknungsverfahren besonders wirtschaftlich durchführbar.

Bei Endtemperaturen, die nahe bei der Glastemperatur jedoch
25 nicht darüber liegen, lassen sich Zwischenzustände zwischen loser Aggregation und völliger Verglasung gezielt einstellen. Das Aufschmelzverhalten beim Einarbeiten des Pulvers in eine Formmasse oder das Löseverhalten beim Gelieren eines Plastisols können durch sorgfältige Steuerung des Verglasungsgrades stark beeinflusst und zu einem Optimalzustand geführt werden,
30 der zwischen den Extremzuständen liegt. Mit steigendem Verglasungsgrad nimmt der Widerstand beim Zerdrücken oder Zerteilen von Pulverkörnchen zu, ebenso die Lichtdurchlässigkeit

*) wesentlich

des einzelnen Körnchens. Unter dem Mikroskop, insbesondere dem Stereo-Auflichtmikroskop bei 40-facher Vergrößerung, erscheinen lose aggregierte Körnchen wie Schnee und völlig verglaste Teilchen wie Eis, während die Zwischenzustände ein ähnliches

5. Bild wie die makroskopisch bekannten Übergangszustände von Schnee in Eis darbieten. Die Verglasung der Latexteilchen sollte nicht den Grad erreichen, an welchem die aggregierten Teilchen im elektronenmikroskopischen Bild nicht mehr zu erkennen sind.

10

Die mittlere Korngröße der erfindungsgemäßen Pulver liegt zwischen 20 bis 500 μm und bevorzugt zwischen 30 und 150 μm . Der Feinstaubanteil hängt in jedem Falle stark von den Sprühbedingungen und den Eigenschaften der Sprühtrocknungsanlage

15 ab. Unter gleichen Sprühtrocknungsbedingungen liegt der Feinstaubanteil bei der Verarbeitung bimodaler Dispersionen stets beträchtlich niedriger als beim Verarbeiten von vergleichbaren unimodalen Dispersionen gleicher Viskosität. In günstigen Fällen ist der Feinstaubgehalt auf die Hälfte bis

20 ein Viertel des Wertes für unimodale Dispersionen vermindert. Der Unterschied ist umso größer, je weniger verglast die Körnchen und je kleiner ihre Größe ist.

25

Die Schüttgewichte typischer Pulver gemäß der Erfindung liegen zwischen 350 und 550 g/l, während man unter vergleichbaren Sprühtrocknungsbedingungen aus unimodalen Dispersionen nur Schüttgewichte von 300 bis 400 g/l erreicht. Beim Übergang von unimodalen zu bimodalen Dispersionen gleicher Viskosität nimmt das Schüttgewicht in der Regel um 10 bis 30 % zu.

30

Herstellung von Saatlatices

5 A. In einem 100 l fassenden Rührgefäß aus rostfreiem Stahl, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, Rührwerk und Zulaufgefäß, werden bei 80°C 0,056 kg Ammoniumperoxodisulfat und 0,56 kg eines Emulgators, bestehend aus einem Umsetzungsprodukt aus Tri-isobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxid, das sulfatiert und in das Natriumsalz übergeführt ist, in 34,2 kg dest. Wasser gelöst. In diese Lösung wird unter Rühren innerhalb 60 Min.
10 eine zuvor aus 2,772 kg Methylmethacrylat, 3,168 kg Butylacrylat, 0,24 kg Methacrylsäure, 0,021 kg des oben genannten Emulgators und 6,0 kg dest. Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C getropft. Anschließend wird innerhalb 3 Std. eine Emulsion bestehend aus 8,316 kg Methylmethacrylat, 9,504 kg Butylacrylat,
15 0,063 kg des oben genannten Emulgators, 0,028 kg des oben genannten Initiators und 18 kg dest. Wasser zudosiert. Danach wird der Ansatz 2 Std. bei 80°C gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt.
Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 Gew.-%; pH-Wert 2,5; Viskosität 43 mPa sec,
20 Teilchengröße: 0,044 µm.

25 B. In einem Witt'schen Topf (2 l) mit Rückflußkühler, Rührwerk und Zulaufgefäß werden 0,35 g des Natriumsalzes des 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) und 14 g einer Emulgatorsäure der Formel $i-C_9H_{19}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_5-PO_3H_2$ in 580 g Wasser gelöst. In diese Lösung wird unter Rühren innerhalb 4 Std. eine zuvor aus 552 g Äthylmethacrylat, 48 g 2-Hydroxypropylacrylat, 4,2 g Dodecylmercaptan, 14 g des oben genannten Emulgators, 0,7 g des
30 oben genannten Initiators und 912 g Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C zugetropft. Danach wird der Ansatz 2 Std. bei

80°C gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 Gew.-%, pH-Wert von 5,5, Viskosität von 45 mPa.s und einer Teilchengröße von 0,060 µm.

5

Herstellung unimodaler Dispersionen

C. In einem 100 l fassenden Rührgefäß werden bei 80°C 4 g Ammoniumperoxodisulfat und 4 g C₁₅-Paraffinsulfonat in 16 kg Wasser gelöst. Dazu wird innerhalb 3 Std. eine zuvor aus 35,2 kg Methylmethacrylat, 4,8 kg Butylmethacrylat, 0,188 kg des oben genannten Emulgators, 12 g des oben genannten Initiators und 24,2 kg Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C zugetropft. Nach Zugabe von 4 g des Initiators wird noch 2 Std. bei 80°C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

15

Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 50 Gew.-%, einem pH-Wert von 3,3, einer Viskosität von 31 mPa.s und einer Teilchengröße von 0,38 µm.

D. In einem Rührgefäß (6 l) werden 0,3 g Ammoniumperoxodisulfat und 4,2 g C₁₅-Paraffinsulfonat in 1200 g Wasser gelöst. Dazu wird unter Rühren innerhalb 3 Std. eine zuvor aus 2640 g Methylmethacrylat, 360 g Butylmethacrylat, 14,1 g des oben genannten Emulgators, 0,9 g des oben genannten Initiators und 1736 g Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C zugetropft, dann nochmals 0,3 g des Initiators zugesetzt, noch 2 Std. bei 80°C gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

25

Man erhält eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 50 Gew.-%, einem pH-Wert von 3,4, einer Viskosität von 9200 mPa.s und einer Teilchengröße von 0,12 µm. Vor der Sprühtrocknung wurde die Dispersion auf einen Feststoffgehalt von 45 % verdünnt.

30

- 18 -

E. Das Verfahren C wird mit 68 g statt 4 g Paraffinsulfonat wiederholt und führt zu einer Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-%, einem pH-Wert von 3,3, einer Viskosität von 15.200 mPa.s und einer Teilchengröße von 0,064 μm . Vor der
5 Sprühtrocknung wird die Dispersion auf einen Feststoffgehalt von 40 % verdünnt.

F. Das Verfahren C wird mit 6,8 g statt 4 g Paraffinsulfonat wiederholt und führt zu einer Dispersion mit einem Festkörper-
10 gehalt von 49,6 %, einem pH-Wert von 3,3, einer Viskosität von 46 mPa.s und einer Teilchengröße von 0,33 μm .

G. Herstellung einer Dispersion analog F im größeren Maßstab. Feststoffgehalt 50,0 %; Viskosität 200 mPa.s; Teilchendurch-
15 messer 0,27 μm .

H. Man verfährt wie bei D, jedoch mit folgendem Ansatz:

Vorlage: 0,3 g Ammoniumperoxodisulfat
20 0,9 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 1200 g dest. Wasser

Zulauf: 2580 g Methylmethacrylat
 360 g Butylmethacrylat
25 14,1 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 0,9 g Ammoniumperoxodisulfat
 1816 g dest. Wasser

Nach 2 Std. Zulauf werden der Emulsion 50 g N-Vinylimidazol
30 zugesetzt.

Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 50 Gew.-%, einem pH-Wert von 7,8, einer Viskosität von 260 mPa.s und einer Teilchengröße von 0,23 μm .

- 5 I. Bei 80°C werden 8 g Ammoniumperoxodisulfat und 12 g C₁₅-Paraffinsulfonat in 16 kg Wasser gelöst und unter Rühren innerhalb 90 Min. die Emulsion 1 zugetropft.

10	<u>Emulsion 1:</u>	10,0	kg Butylmethacrylat
		9,6	kg Methylmethacrylat
		0,4	kg N-Vinylimidazol
		0,094	kg C ₁₅ -Paraffinsulfonat
		0,004	kg Ammoniumperoxodisulfat
		12,4	kg dest. Wasser

15

Anschließend erfolgt die Zugabe der Emulsion 2 innerhalb 90 Min.

20	<u>Emulsion 2:</u>	20,0	kg Methylmethacrylat
		0,094	kg C ₁₅ -Paraffinsulfonat
		0,004	kg Ammoniumperoxodisulfat
		12,4	kg dest. Wasser

- 25 Nach Zulaufende wird der Ansatz 2 Std. bei 80°C gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 50 Gew.-%, einem pH-Wert von 7,0, einer Viskosität von 94 mPa.s und einer Teilchengröße von 0,27 μm .

- 30 K. 0,72 g Ammoniumperoxodisulfat und 5,04 g C₁₅-Paraffinsulfonat

- 20 -

werden in 1440 g dest. Wasser gelöst und unter Rühren innerhalb 90 Min. die Emulsion 1 zugetropft.

5	<u>Emulsion 1:</u>	600	g Butylmethacrylat
		576	g Methylmethacrylat
		24	g N-Vinylimidazol
		8,46	g C ₁₅ -Paraffinsulfonat
		0,36	g Ammoniumperoxodisulfat
		1068	g dest. Wasser

10

Anschließend erfolgt die Zugabe der Emulsion 2 innerhalb 90 Min.

15	<u>Emulsion 2:</u>	1200	g Methylmethacrylat
		8,46	g C ₁₅ -Paraffinsulfonat
		0,36	g Ammoniumperoxodisulfat
		1068	g dest. Wasser

20 Nach Zulaufende wird der Ansatz 2 Std. bei 80°C gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-%, einem pH-Wert von 6,8, einer Viskosität von 26 mPa.s und einer Teilchengröße von 0,11 µm.

25 L. Man verfährt wie bei D, jedoch mit folgendem Ansatz:

30	<u>Vorlage:</u>	0,42	g Ammoniumperoxodisulfat
		0,08	g C ₁₅ -Paraffinsulfonat
		0,5	g Saatlatex A
		338	g dest. Wasser

- 21 -

Zulauf: 1102 g Methylmethacrylat
 58 g Äthylacrylat
 8,3 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 508 g dest. Wasser

5

Charakterisierung des erhaltenen Emulsionspolymerisats:

Festkörpergehalt 55 %; pH 3,2; Viskosität 850 mPa.s; Teilchen-
 durchmesser 0,34 µm.

10 M. Man verfährt wie in D, jedoch mit folgendem Ansatz:

Vorlage: 0,8 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 1,7 g Ammoniumperoxodisulfat
 6 g Saatlatex A
 15 400 g dest. Wasser

Zulauf: 7,2 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 22 g Ammoniumperoxodisulfat
 440 g Methylmethacrylat
 20 500 g Styrol
 50 g Äthylacrylat
 10 g Methacrylsäure
 610 g dest. Wasser

25 Die Zulaufdauer beträgt 4 Stunden. Nach Abkühlen auf Raum-
 temperatur wird die Dispersion mit 25 %iger NH₃-Lösung auf
 pH 7,0 eingestellt.

Feststoffgehalt 50 Gew.-%; Viskosität 35 mPa.s; Teilchendurch-
 messer 0,30 µm.

30

- 22 -

N. Man verfährt wie bei D, jedoch mit folgendem Ansatz:

Vorlage: 0,48 g Ammoniumperoxodisulfat
 0,48 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 5 1,5 g Saatlatex A
 960 g dest. Wasser

Zulauf: 3132 g Methylmethacrylat
 432 g Butylmethacrylat
 10 36 g Methacrylsäure
 35,5 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 0,72 g Ammoniumperoxodisulfat
 1422 g dest. Wasser

15 Nach dem Abkühlen wird die Dispersion mit 25 %iger NH₃-Lösung
 auf pH 7,5 eingestellt.
 Man erhält eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von
 60 Gew.-%, einer Viskosität von 3600 mPa.s und einer Teilchen-
 gröÙe von 0,37 µm. Vor der Sprühtrocknung wird die Dispersion
 20 mit dest. Wasser auf einen Feststoffgehalt von 58 % verdünnt.

O. Man verfährt wie bei D, jedoch mit folgendem Ansatz:

Vorlage: 0,05 g Isononylphenol, fünffach oxäthyliert
 25 und phosphatiert
 0,5 g 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure),
 Natriumsalz
 400 g dest. Wasser

30

- 23 -

Zulauf: 920 g Äthylmethacrylat
 80 g 2-Hydroxypropylacrylat
 7 g Dodecylmercaptan
 1 g des oben genannten Initiators
 5 5,5 g des oben genannten Emulgators
 600 g dest. Wasser

Zulaufdauer 4 Stunden.

10 Feststoffgehalt 50 Gew.-%; Teilchendurchmesser 0,36 µm;
 Viskosität 40 mPa.s; pH 4,4.

Herstellung bimodaler Dispersionen

15 P. In einem Rührgefäß werden 0,3 g Ammoniumperoxodisulfat,
 0,3 g C₁₅-Paraffinsulfonat und 3 g Saatlatex A in 1200 g Wasser
 vorgelegt. Unter Rühren wird innerhalb 3 Std. eine zuvor aus
 2640 g Methylmethacrylat, 360 g Butylmethacrylat, 14,7 g des
 oben genannten Emulgators, 0,9 g des oben genannten Initiators
 und 1741 g Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C zugetropft.
 20 70 Min. nach Zulaufbeginn werden der Dispersion 6 g NH₃-Lösung
 (25 %ig) und innerhalb 10 Min. 60 g Saatlatex A ohne Unter-
 brechung des Emulsionszulaufs zugegeben. Danach werden 0,3 g
 des Initiators zugesetzt und der Ansatz 2 Std. bei 80°C ge-
 halten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt.
 25 Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörper-
 gehalt von 50 Gew.-%, einem pH-Wert von 4,2 und einer Vis-
 kosität von 23 mPa.s. Die Dispersion enthält zu 25 % Teilchen
 mit einem Durchmesser von 0,12 µm und zu 75 % Teilchen mit
 einem Durchmesser von 0,39 µm.

30

Q. Bei 80°C werden 4,8 g Ammoniumperoxodisulfat, 4,8 g C₁₅-Paraffin-
 sulfonat und 20 g Saatlatex A in 12,8 kg Wasser vorgelegt und

unter Rühren innerhalb 3 Std. eine zuvor aus 42,2 kg Methylmethacrylat, 5,8 kg Butylmethacrylat, 0,235 kg des oben genannten Emulgators, 14 g des oben genannten Initiators und 19,0 kg Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C zugetropft.

- 5 75 Min. nach Zulaufbeginn werden der Dispersion innerhalb 10 Min. 0,96 kg Saatlatex A ohne Unterbrechung des Emulsionszulaufs zugegeben. Nach Ende des Zulaufs werden nochmals 4,8 g des oben genannten Initiators zugegeben, 2 Std. bei 80°C gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 10 Man erhält eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 60 Gew.-%, einem pH-Wert von 3,2 und einer Viskosität von 760 mPa.s. Die Dispersion enthält zu 18 % Teilchen mit einem Durchmesser von 0,13 μm und zu 82 % Teilchen mit einem von 0,39 μm .
- 15 R. Herstellung einer Dispersion analog Q im größeren Maßstab. Trockengehalt 59 Gew.-%; Viskosität 850 mPa.s; 22 % der Teilchen besitzen einen Durchmesser von 0,12 μm und 78 % einen Durchmesser von 0,34 μm .
- 20 S. In eine Mischung aus 0,24 g Ammoniumperoxodisulfat, 0,18 g C₁₅-Paraffinsulfonat und 6 g Saatlatex A in 960 g dest. Wasser wird innerhalb 3 Std. eine zuvor aus 3096 g Methylmethacrylat, 432 g Butylmethacrylat, 23,8 g des oben genannten Emulgators,
- 25 0,72 g des oben genannten Initiators und 1740 g Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C eingetropft. Nach 40 Min. werden der Dispersion 6 g NH₃-Lösung (25 %ig) und innerhalb 10 Min. 60 Gramm Saatlatex A zugegeben. 2 Std. nach Beginn des Zulaufs werden der Emulsion 72 g N-Vinylimidazol zugesetzt. Dann werden
- 30 0,3 g des Initiators zugegeben, 2 Std. bei 80°C gehalten und abgekühlt.

- .25 -

Man erhält eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 57 Gew.-%, einem pH-Wert von 7,2 und einer Viskosität von 1350 mPa.s. Die Dispersion enthält zu 66 % Teilchen mit einem Durchmesser von 0,17 μm und zu 34 % Teilchen mit einem Durchmesser von 0,30 μm .

T. Man verfährt wie bei P.

Vorlage:

0,42 g	Ammoniumperoxodisulfat
0,08 g	C ₁₅ -Paraffinsulfonat
0,5 g	Saatlatex (Beispiel A)
320 g	dest. Wasser

Zulauf:

1140 g	Methylmethacrylat
60 g	Äthylacrylat
8,3 g	C ₁₅ -Paraffinsulfonat
480 g	dest. Wasser

Zugabe von 20 g Saatlatex A 75 Min. nach Zulaufbeginn.
Festkörpergehalt 60 Gew.-%; pH 3,2; Viskosität 1300 mPa.s; 27 % der Teilchen besitzen einen Durchmesser von 0,12 μm , 73 % einen Durchmesser von 0,34 μm .

U. Man geht wie bei T vor, setzt aber 450 g Wasser statt 490 g ein und gibt 40 Min. nach Zulaufbeginn 10 g und 95 Min. nach Zulaufbeginn 100 g Saatlatex A hinzu.
Festkörpergehalt 57,8 %; pH 3,3; Viskosität 1750 mPa.s; 22 % der Teilchen besitzen einen Durchmesser von 0,08 μm , 11 % einen Durchmesser von 0,13 μm und 67 % einen Durchmesser von 0,28 μm .

- 26 -

V. Man verfährt wie bei M, verwendet aber folgenden Ansatz:

Vorlage: 0,8 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 1,7 g Ammoniumperoxodisulfat
 5 6 g Saatlatex A
 320 g Wasser

Zulauf: 8,3 g C₁₅-Paraffinsulfonat
 25 g Ammoniumperoxodisulfat
 10 510,4 g Methylmethacrylat
 500 g Styrol
 50 g Äthylacrylat
 11,6 g Methacrylsäure
 480 g dest. Wasser

15

Nach 50 Min. des Zulaufs werden innerhalb von 10 Min. 20 g des Saatlatex A eingetropft.

Feststoffgehalt 57 Gew.-%; Viskosität 750 mPa.s; pH 7,0; 58 % der Teilchen besitzen einen Durchmesser von 0,18 µm, 42 % der

20 Teilchen besitzen einen Durchmesser von 0,25 µm.

W. Man verfährt wie bei N, tropft aber 75 Min. nach Zulaufbeginn 72 g Saatlatex A ohne Unterbrechung des Zulaufs in die Dispersion

25 Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 60 Gew.-%, einem pH-Wert von 3,2 und einer Viskosität von 1650 mPa.s. Die Dispersion enthält zu 20 % Teilchen mit einem Durchmesser von 0,13 µm und zu 80 % Teilchen mit einem Durchmesser von 0,40 µm.

30

- X. 21,6 g des Natriumsalzes der 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) und 2,16 g einer Emulgatorsäure der Formel $i-C_9H_{19}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_5-PO_3H_2$, 0,08 kg Saatlatex B und 14,4 kg dest. Wasser werden bei 80°C vorgelegt, innerhalb 4 Std. eine
- 5 zuvor aus 40,48 kg Äthylmethacrylat, 3,52 kg 2-Hydroxypropylacrylat, 0,308 kg Dodecylmercaptan, 0,243 kg des oben genannten Emulgators, 43,2 g des oben genannten Initiators und 23,7 kg Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C eingerührt. 45 Min. nach
- 10 Zulaufbeginn werden der Dispersion innerhalb 10 Min. 0,80 kg Saatlatex B ohne Unterbrechung des Emulsionszulaufs zugegeben. Nach Zulaufende wird der Ansatz 2 Std. bei 80°C gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt.
- Man erhält eine koagulatfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 54 Gew.-%, einem pH-Wert von 4,3 und einer Viskosität von 1740 mPa.s. Die Dispersion enthält zu 50 % Teilchen
- 15 mit einem Durchmesser von 0,20 µm und zu 50 % Teilchen mit einem Durchmesser von 0,41 µm.

Trocknen der Dispersionen

- 20 Mit Ausnahme des Beispiels 6 und des Vergleichsversuchs G wird zum Trocknen der Dispersion eine Sprühtrocknungsanlage verwendet, die mit einer schnell rotierenden Zerstäuberscheibe (20.000 UpM) ausgerüstet ist und im Gleichstrom mit Luft von
- 25 125 - 150°C durchströmt wird. Das Mengenverhältnis der Dispersion zur Luft ist so eingestellt, daß das Sprühgut die Anlage bei einer Luftaustrittstemperatur von 65 - 75°C in Form eines trockenen, feinteiligen, weißen bis durchscheinenden, keine glasigen Bestandteile enthaltenden Pulvers verläßt.
- 30 Der Durchsatz an Trockenluft beträgt 400 m³/h.

Die Dispersionen G und R wurden in einer großtechnischen Sprühtrocknungsanlage verarbeitet. Sie ist mit einer schnell rotierenden offenen Zerstäuberscheibe (10.000 UpM) ausgerüstet und wird im Gleichstrom mit dem Sprühgut mit Luft von 190°C betrieben. Das Mengenverhältnis Dispersion/Luft ist so eingestellt, daß eine Luftaustrittstemperatur von 80°C erreicht wird.

Der Durchsatz an Trockenluft beträgt 10.000 m³ /h.

10 In den Beispielen 1 bis 3 werden bimodale Dispersionen verarbeitet, die durch Mischen folgender unimodaler Dispersionen erzeugt worden sind:

- Beispiel 1: 75 Teile Dispersion C + 25 Teile Dispersion D
15 Beispiel 2: 25 Teile Dispersion E + 75 Teile Dispersion F
Beispiel 3: 75 Teile Dispersion I + 25 Teile Dispersion K

In den Beispielen 4 bis 12 werden durch zweistufige Polymerisation erzeugte bimodale Dispersionen verarbeitet. In Tabelle I sind die Dispersionen charakterisiert. Für das Sprühtrocknungsverfahren sind die Eintrittstemperatur TE und die Austrittstemperatur TA der Trockenluft sowie das Schüttgewicht des erhaltenen Pulvers angegeben. Zusätzlich wird das Verhältnis der Schüttgewichte V_b aus den bimodalen Dispersionen und V_u aus den entsprechenden unimodalen Vergleichsdispersionen in der letzten Spalte angegeben.

Zum Vergleich wurden die unimodalen Dispersionen C bis O sprühgetrocknet. Die Dispersionen sind in Tabelle II charakterisiert. Die Angaben über das Sprühtrocknungsverfahren entsprechen denen der Tabelle I.

An den Pulvern aus der bimodalen Dispersion T und aus der unimodalen Vergleichsdispersion L wurde eine Analyse der Korngrößenverteilung durchgeführt, aus der auch der Feinstaubanteil zu entnehmen ist. Die integrale Korngrößenverteilung ist
5 in Figur 1 graphisch dargestellt. Die Bestimmung erfolgt durch Messung der Lichtextinktion einer durch eine Meßzelle strömenden Suspension der Pulverkörner. (Meßgerät "Kratel Partoskop F", Kratel GmbH, Gerlingen)

10 Von dem in Beispiel 1 hergestellten Pulver wurde eine transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme an einem Ultradünnschnitt gemacht, die in Figur 2 wiedergegeben ist; Vergrößerung 10.500-fach.

15

20

25

30

Tabelle I

Eigenschaften der eingesetzten Dispersion 4)											
Beisp. Nr.	Bimodale Dispersion 3)	Unimodale Vergleichsdispersion	Teilchengrößenverteilung							Schüttgew.-verhältnis V_b/V_u	
			Feststoffgehalt (Gew.-%)	Viskosität (mPa.s)	Durchmesser (μm)	Feinanteil	Grobanteil	Trocknungs-temperatur T_E/T_A ($^{\circ}\text{C}$)	Schüttgewicht V_b (g/l)		
1	C/D = 75/25	C-F	50,1	30	0,12	25	0,38	75	137/70	360	1,12
2	E/F = 25/75	C-F	49,8	55	0,06	25	0,33	75	142/69	420	1,31
3	J/K = 75/25	I, K	47,3	24	0,11	25	0,27	75	140/70	350	1,13
4	P	C-F	50,4	23	0,12	25	0,39	75	142/69	360	1,1
5	Q	C-F	59,9	760	0,13	18	0,39	82	137/71	390	1,2
6	R	G	59,0	850	0,12	22	0,34	78	190/80	490 ¹⁾	1,2
7	S	II	57,0	1350	0,17	66	0,30	34	135/71	370	1,23
8	T	I	60,1	1300	0,12	27	0,34	73	125/69	370	1,12
9	U	L	57,8	1750	0,08	22	0,13	11 ¹⁾ 2) 67 ¹⁾	128/73	420	1,27
10	V	M	57,0	750	0,18	58	0,25	42	137/69	370	1,12
11	W	N	60,0	1650	0,13	20	0,40	80	135/68	370	1,19
12	X	O	53,7	1740	0,20	50	0,41	50	138/67	510	1,26

1) Sprühtrocknung auf großtechnischem Sprühturm, Durchsatz 454 kg Polymerisat pro Stunde

2) Trimodale Teilchengrößenverteilung

3) Die Polymerisatzusammensetzung entspricht derjenigen der Vergleichsdispersion, vgl. Tabelle II

4) bestimmt durch Ultrazentrifugenmethode von Scholtan und Lange

0154189

Tabelle II

Unimodale Dispersion	Polymerisatzusammensetzung (Gew.-%)		Conomere ⁵⁾	Eigenschaften der eingesetzten Dispersion		Feststoffgehalt (Gew.-%)	Viskosität (mPa.s)	Teilchendurch- messer ⁴⁾ (μ m)	Trocknungs- temperatur TE/TA (°C)	Schütt- gewicht V_u (g/l)
C	88	12	-	49,9	31	0,38	135/69	320		
D	88	12	-	50,7 (45 ¹⁾)	9200	0,12	135/71	340		
E	88	12	-	50,3 (40 ¹⁾)	15200	0,064	152/69	330		
F	88	12	-	49,6	46	0,33	150/67	320		
G	88	12	-	50,0	200	0,27	190/80	410 ²⁾		
H	86	12	VJm 2%	50,0	260	0,23	150/71	300		
I	74	25	VJm 1% ³⁾	49,6	94	0,27	137/69	310		
K	74	25	VJm 1% ³⁾	40,5	26	0,11	140/68	320		
L	95	-	EA 5%	55,0	850	0,34	135/72	330		
M	44	-	EA 5%, Styr 50%	50,2	35	0,30	140/70	330		
			MAS 1%							
N	87	12	MAS 1%	60,5 (58 ¹⁾)	3600	0,37	142/71	310		
O	-	-	EMA 92% HPA 8%	50,3	40	0,36	133/70	400		

1) Absenkung des Feststoffgehaltes vor der Sprühtrocknung aus Viskositätsgründen

2) Sprühtrocknung auf großtechnischem Sprühturm, Durchsatz 350 kg Polymerisat pro Stunde

3) Bruttozusammensetzung

4) Bestimmt durch Transmissionsmessung

5) Abkürzungen: VJm = N-Vinylimidazol MAS = Methacrylsäure Styr = Styrol

EA = Ethylacrylat

MMA = Methylmethacrylat

EMA = Ethylmethacrylat

BMA = Butylmethacrylat

0154189

Patentansprüche

- 5 1. Pulverförmiges Emulsionspolymerisat, dessen Körnchen aus
aggregierten Latexteilchen eines überwiegend aus Acryl-
monomeren oder deren Gemisch mit einem Styrol aufge-
bauten Emulsionspolymerisats mit einer Glasatemperatur
nicht unter 45°C zusammengesetzt sind,
- 10
- dadurch gekennzeichnet,
- daß die Körnchen aus aggregierten Latexteilchen mit
einer bimodalen Teilchengrößenverteilung zusammengesetzt
sind.
- 15
2. Pulverförmiges Emulsionspolymerisat nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die Latexteilchen über-
wiegend lose aggregiert und höchstens schwach verglast
sind.
- 20
3. Pulverförmiges Emulsionspolymerisat nach Anspruch 1 oder
2, dadurch gekennzeichnet, daß es weniger als 5 Gew.-%
Feinstaub einer Korngröße unter 10 µm enthält.
- 25
4. Pulverförmiges Emulsionspolymerisat nach den Ansprüchen
1 bis 3, gekennzeichnet durch ein Schüttgewicht von mehr
als 350 g/l.
- 30
5. Pulverförmiges Emulsionspolymerisat nach den Ansprüchen

1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Teilchengrößenmaxima der gröberen und der feineren Teilchen um einen Faktor zwischen 1,2 und 20 unterscheiden.

- 5 6. Pulverförmiges Emulsionspolymerisat nach den Ansprüchen
1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 95 Gew.-%
gröbere und 80 bis 5 Gew.-% feinere Teilchen enthält.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen
Emulsionspolymerisats gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß eine bimodale wäßrige
Dispersion des Emulsionspolymerisats sprühgetrocknet
wird.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
die Sprühtrocknung mit einer Endtemperatur durchgeführt
wird, die nicht oberhalb der Glasatemperatur des
Emulsionspolymerisats liegt.
- 20 9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch ge-
kennzeichnet, daß eine Dispersion mit einem Feststoff-
gehalt über 50 Gew.-% eingesetzt wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von wenigstens
58 Gew.-% eingesetzt wird.

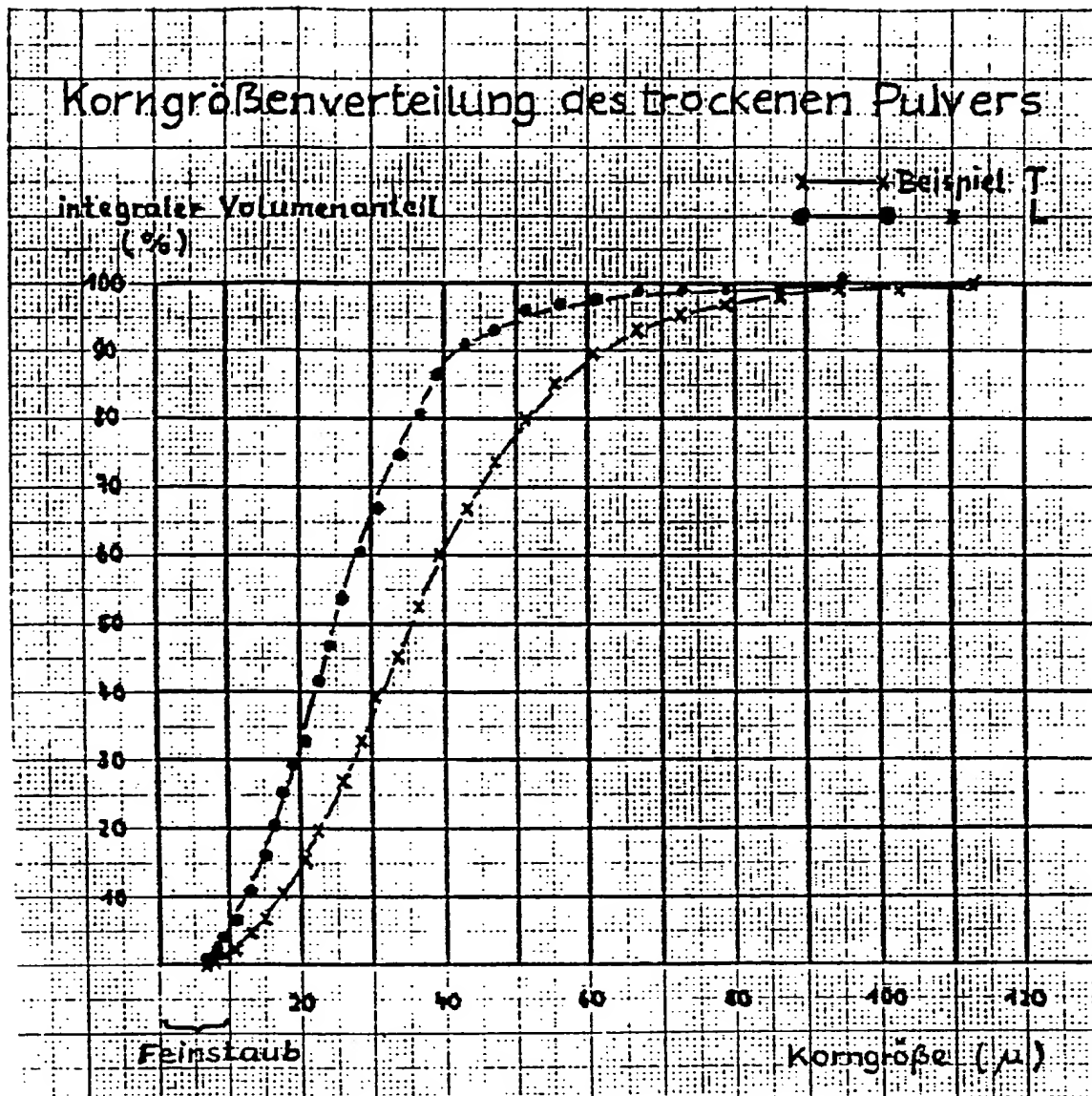


Fig. 1

